

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



PCT



(43) 国際公開日  
2006年2月16日 (16.02.2006)

(10) 国際公開番号  
WO 2006/016614 A1

- (51) 国際特許分類: C22C 9/00, 9/04, 18/00, 18/02, 1/02, B22D 1/00, 21/00, 27/20
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/014678
- (22) 国際出願日: 2005年8月10日 (10.08.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-233952 2004年8月10日 (10.08.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三宝伸銅工業株式会社 (SANBO SHINDO KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5900906 大阪府堺市三宝町8丁374番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大石恵一郎 (OISHI, Keiichiro) [JP/JP]; 〒5810032 大阪府八尾市弓削町1丁目108番地 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 河宮 治, 外 (KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

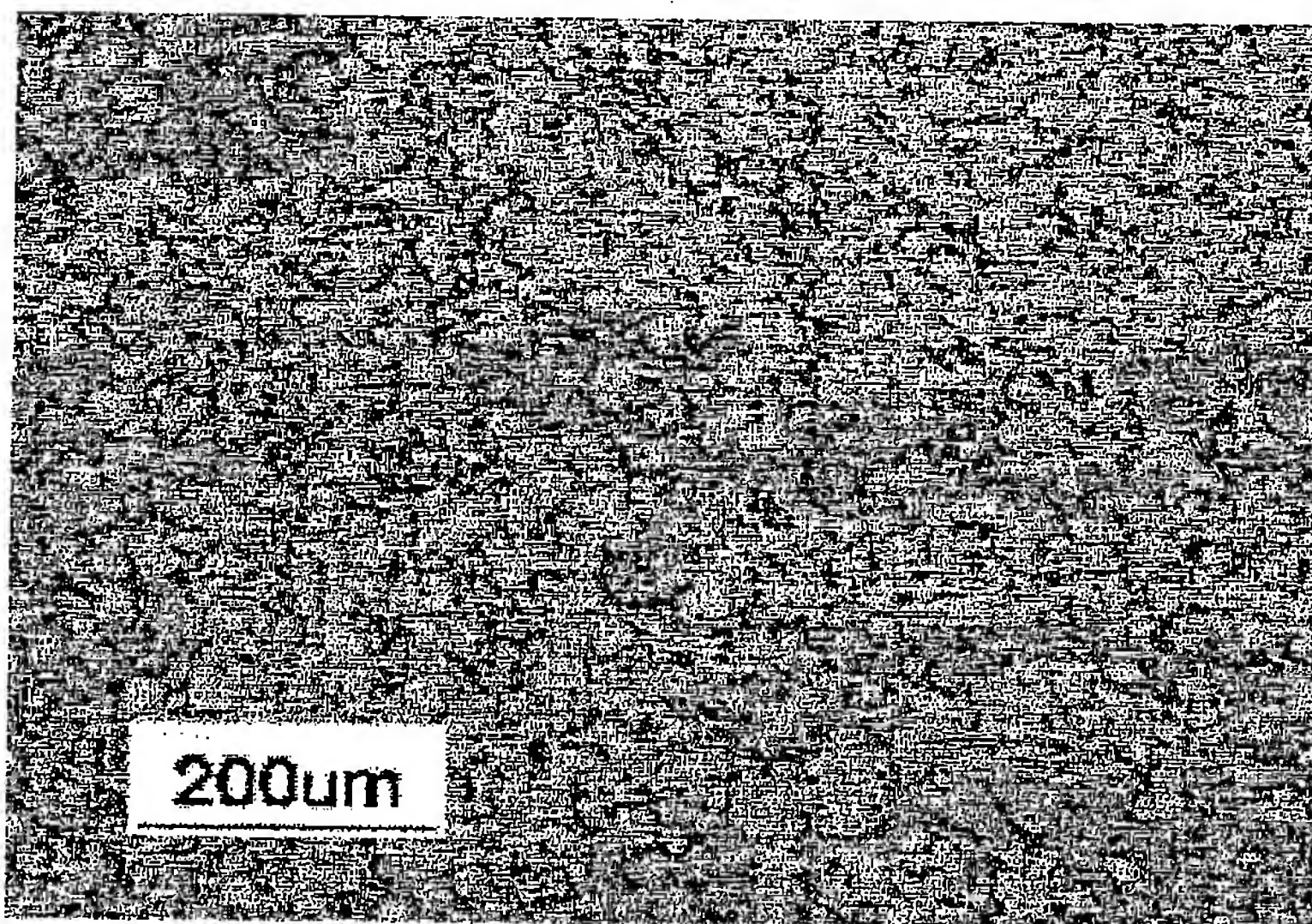
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: MASTER ALLOY FOR USE IN MODIFYING COPPER ALLOY AND CASTING METHOD USING THE SAME

(54) 発明の名称: 銅合金改質用マスターアロイおよびそれを用いる鑄造方法



(57) Abstract: There are provided a master alloy for use in casting a modified copper alloy, which allows the formation of fine crystal grains at the time of solidification of the melt of the copper alloy, and a casting method which comprises using the master alloy. A cast copper alloy article having fine crystal grains is produced by using a master alloy for use in casting a copper alloy which has a chemical composition that Cu: 40 to 80 %, Zr: 0.5 to 35 %, and the balance: Zn, or a master alloy for use in casting a copper alloy which has a chemical composition that Cu: 40 to 80 %, Zr: 0.5 to 35 %, P: 0.01 to 3 % and the balance: Zn.

[続葉有]



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明は、溶融固化時における結晶粒の微細化が可能な改質銅合金の鑄造に用いるマスターアロイ及びこれを用いる鑄造方法を提供することを目的とする。 上記目的を達成するため、Cu: 40~80%、Zr: 0.5~35%、残部Znとからなる合金形態である銅合金鑄造用マスターアロイ、及びCu: 40~80%、Zr: 0.5~35%、P: 0.01~3%、残部Znとからなる合金形態である銅合金鑄造用マスターアロイを用い、結晶粒が微細な銅合金鑄造品を得る。

## 明 細 書

## 銅合金改質用マスターアロイおよびそれを用いる鑄造方法

## 技術分野

- [0001] 本発明は、連続鑄造方法、半熔融鑄造方法、砂型鑄造方法、金型鑄造方法、低圧鑄造法、ダイキャスト、ロストワックス、アップキャスト、スクイズ、遠心鑄造法等の鑄造方法において使用される、結晶粒微細化のための銅合金鑄造用マスターアロイおよびそれを用いる改質銅合金の鑄造方法に関するものである。

## 背景技術

- [0002] 銅合金の結晶粒を微細化することは、0.2%耐力(永久ひずみが0.2%になるときの強度であり、以下においては、単に「耐力」ということもある)が向上する等の点で極めて有効なことであり、強く望まれている。例えば、耐力は、ホール・ペッチ(Hall-Petch)の関係式(E. O. Hall, Proc. Phys. Soc. London. 64 (1951) 747. 及びN. J. Petch, J. Iron Steel Inst. 174 (1953) 25. 参照)の関係式から、結晶粒径 $D$ の $-1/2$ 乗( $D^{-1/2}$ )に比例して上昇する。
- [0003] 銅合金の結晶粒が微細化する基本形態は、(A)銅合金の熔融固化時に結晶粒が微細化する場合と、(B)熔融固化した銅合金(インゴット、スラブ等の鑄塊、ダイキャスト等を含む鑄造品、熔融鍛造品等)に加工又は加熱処理を施すことによる歪エネルギー等の蓄積エネルギーが駆動力となって結晶粒が微細化する場合とに、大別される。
- (A)の微細化を実現する従来手法としては、(a)～(d)が提案されている。
- (a)Ti、Zr等の微細化元素を添加させることにより、晶出物等を結晶核として作用させる手法(有効な異質核の導入)(例えば、特許文献1参照)。
- (b)非常に狭い温度範囲で鑄込ことにより、過冷を利用して、均質核を生成させる方法。
- (c)電磁誘導攪拌やステアリング(溶湯をかき混ぜる装置)を使用して、結晶核の生成の促進や成長してきたデンドライト(樹枝状晶)アームを切断、分断させる方法、主として(b)の手法と組み合わせて行われる。

(d)ダイキャスト等による急速凝固法や冷やし金を使用して鋳物を局部的に急速凝固させる方法。

これらは、デンドライトが成長する前に凝固させることにより結晶粒を微細化させるものである。

[0004] また、(B)の鋳造後の微細化を実現する従来手法としては、

(e)鋳塊等の溶融固合金材に適当な加工(圧延, 伸線, 鍛造等)を加えることによって付与される歪エネルギーの一部が、金属内に蓄積され、そのエネルギーの増加が再結晶核の増加をもたらすようにするものであり、それが駆動力となって結晶粒を微細化するようにしたものである(例えば、特許文献2参照)。

(f)鋳塊等の溶融固合金材に適宜の歪エネルギーを加えた上で加熱処理を施すことにより、その加熱による蓄積エネルギーを開放した結果が再結晶粒として現れるようにしたものである。

[0005] 特許文献1:特開2004-100041号公報

特許文献2:特開2002-356728号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、(a)の手法では、結晶粒を微細化させるに必要な微細化元素の添加量が多くなるため、微細化元素の大量添加により銅合金本来の特性に悪影響を及ぼす虞れがある。すなわち、銅合金の構成元素は、当該銅合金の用途等に応じた特性を有するよう選択、決定されるものであるが、このように決定された構成元素からなる銅合金(以下「被改質銅合金」という)を(a)の手法により結晶粒が微細化するように改質した銅合金(以下「改質銅合金」という)においては、被改質銅合金に比して結晶粒が微細化することによる特性改善効果ないし特性向上効果と微細化元素の大量添加による被改質銅合金が本来有している特性への悪影響とを比較した場合、後者の悪影響の方が大きく、全体として改質銅合金の特性改善, 向上につながらないという問題点がある。

[0007] また、(b)(c)の手法は、何れも、大掛かりであるかまたは時間が掛かるといった問題があり、連続操業して決まった形状の、大型の、大量のインゴットを鋳造する場合とは



もかく、小さな、複雑形状の鋳物品には当然不向きである。そして、このような鋳造工程の問題を凌駕する程度に効果的な微細化が実現する訳ではなく、工業的なメリットは少ない。また、(d)の手法では、次のような問題がある。すなわち、ダイキャスト等の急速凝固法ではこれを適用できる凝固形状や生産形態に大幅な制限があり、冷やし金を使用する急速凝固法では、それが局部的であり、設置場所等の制約があり、また微細化できる程度も小さい。

[0008] また、(e)(f)の手法は、凝固時において結晶粒の微細化を図る(a)～(d)の手法と基本的に異なる技術であるが、前段階の凝固の過程を経て、新たにエネルギーを加え、それを加える設備(例えば、圧延機や伸線機や鍛造機)があつて初めて結晶粒の微細化が達成される技術であるから、微細化の実現に必要とされるエネルギーやインシヤル、ランニングコストが膨大である。

[0009] 本発明は、このような従来手法における問題を生じることなく、溶融固化時における結晶粒の微細化が可能な改質銅合金の鋳造方法を提供することを目的とするものである。

#### 課題を解決するための手段

[0010] 溶融固化時の結晶粒の微細化は、融液から晶出する初晶の生成が、デンドライト結晶成長を遥かに上回ることによって達成される。本発明者らは鋭意研究の結果、銅合金においてはPの存在下に極微量のZrを添加し、ZrとPとの配合比(P/Zr)が適切な範囲にあると、初晶であるアルファ相結晶生成速度を著しく促進させ、溶融固化時の結晶粒が著しく微細化されることを見出した。さらに、凝固時に包晶反応または共晶反応が起こり、初晶アルファ相の周りにベータ相が晶出すると、一層の結晶粒が微細化することを見出した。また、固相内反応によって、アルファ相マトリックス内でベータ相がカッパ、ガンマ、デルタ、ミュー相に相変態すると、結晶粒はより一層微細化することを見出した。

[0011] ところがZrは活性でかつ高融点金属のため、所定の狭い添加量範囲にコントロールすることが困難であり、たとえZrが所定量、銅合金中に添加されたとしても、銅合金中でのZrが酸化又は硫化されて消費されると、もはやそのZrは結晶粒微細化には何ら寄与するものではなくなる。一方、Zrの多量の添加は、結晶粒の微細化効果が

飽和するばかりか、却って微細化機能が失われ結晶粒が大きくなり、さらに電気・熱伝導性等の特性が損なわれる。それらに加え、Zrを多量に含有した銅合金部材は、それらのリサイクル時に(様々な製造工程(素材-製品化)、廃棄製品等)、再溶解する際、溶解時の雰囲気や使用原料によっては、Zrによって多量の酸化物、硫化物が発生し、良好な鑄造物が作れない。

[0012] また、Zrを非常に狭い範囲でコントロールするには、非酸化性雰囲気、真空を作る特別な装置等を備えた溶解炉で、汚染されていない原材料を使えば、比較的容易に作れるかもしれないが、これらの装置は高価であり、これらの装置を使用すると、大抵多くのエネルギーや時間を費やすという問題がある。さらに末端ユーザーでの鑄造を考えると、極微量の最低必要限のZrを本来の微細化に有効な形態で母材に含有させるためには、Zrの添加方法に特別な工夫が必要であることがわかった。

[0013] そこで、本発明者らは、さらに鋭意研究の結果、特別な装置等を備えた溶解炉を用いずとも、Zrが溶湯中で酸化または硫化しない状態で残存させることができる鑄造方法を見出した。すなわち、Zrの銅合金溶湯添加については通常、Cu-Zrの形態で添加されるが、Zrが微細化に有効な形態で溶湯中に残留するためには、Zrが溶湯中で酸化または硫化しない状態で残存する必要がある、Cu-Zn-ZrまたはCu-Zn-P-Zrのマスターアロイの形態で添加する必要があることを見出した。

[0014] すなわち、本発明はCu:40~80%、Zr:0.5~35%、残部Znとからなる合金形態であるか、または、それにPを追加したCu:40~80%、Zr:0.5~35%、P:0.01~3%、残部Znとからなる合金形態である銅合金鑄造用マスターアロイにある。

本発明のマスターアロイは、Zrの溶湯中での残留を容易にするため、更にMg:0.01~1%、Al:0.01~5%、Sn:0.1~5%、B:0.01~0.5%、Mn:0.01~5%、及びSi:0.01~1%からなる群から選ばれる1種を含むのが好ましい。特に、Cuは50~65%であって、Zrは1~10%で上記マスターアロイを組成すると、融点を低減し、溶湯への迅速な溶け込みを実現することができるので好ましい。

### 発明の効果

[0015] 本発明のマスターアロイを使用することにより微量のZrの添加であっても酸化又は硫化の影響を受けず、溶湯の凝固時にPとともに金属Zrを存在させることができるの

で、初晶アルファを晶出させ、結晶粒の微細化を行うことが容易である。

また、本発明によれば、Zr及びPを含有する銅合金の溶湯を鑄造して銅合金を製造するにあたり、少なくともZrをCu-Zn-ZrまたはCu-Zn-Zr-Pの合金形態のマスターアロイで添加し、改質銅合金を鑄造することができ、上記鑄造法では、銅合金溶湯に対し結晶微細化に必要な溶湯中に金属Zr濃度を5ppm以上、好ましくは20ppm以上500ppm以下にコントロールすることが容易であるので、効率的に、初晶アルファを晶出させ、結晶粒の微細化を行うことができる。

#### 図面の簡単な説明

- [0016] [図1]表1に示した試料No.1のマスターアロイ(62Cu-3Zr-35Zn)を用いて鑄造した76Cu-3Si-21Zn鑄造品を7.5倍の拡大鏡で観察したマクロ組織図である。
- [図2]表1に示した試料No.1のマスターアロイを用いて鑄造した76Cu-3Si-21Zn鑄造品を金属顕微鏡で観察したミクロ組織図である。
- [図3]表1に示した試料No.13のマスターアロイ(50Cu-50Zr)を用いて鑄造した76Cu-3Si-21Zn鑄造品を7.5倍の拡大鏡で観察したマクロ組織図である。
- [図4]表1に示した試料No.13のマスターアロイを用いて鑄造した76Cu-3Si-21Zn鑄造品を金属顕微鏡で観察したミクロ組織図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0017] 本発明では、Cu:40~80%、Zr:0.5~35%、残部Znとからなる合金形態であるか、または、それにPを追加したCu:40~80%、Zr:0.5~35%、P:0.01~3%、残部Znとからなるマスターアロイを提供するが、各合金成分の限定理由は次の通りである。
- [0018] Cu:銅合金のマスターアロイであるから主要元素である。しかし、純Cu(融点:1083度)にZrを添加しただけでは融点は余り下がらない(マスターアロイが溶けるのに時間が掛かる:結果的にZrのロスとなって、合金内にZr酸化物の形成を増長させ、無効なZrとなる)。また、Cuだけではマスターアロイ溶解中のZrのロス、合金内にZr酸化物の形成を防止できない。Zrの酸化ロス、硫化ロス、合金内にZr酸化物の形成を防止する添加元素が必要である。しかしながら、他の合金元素(Zn)を添加してもCuが80%を超えると、上記の3点(融点、Zrロス、有効なZrの存在)が不十分である。ただし

、素材の合金系にZnを含まない場合は、必然的に高Cu-低Znになる。

- [0019] 他方、下限量:40%としたのは、Cu量が40%を満たないと融点(液相線温度)がほとんど下がらない、かつむしろ高融点のZr化合物が生成するからである。また、Cu量を下げる、すなわち残部のZn量が多くなりすぎると、マスターアロイ製造時、Znの蒸発が多くなりすぎ溶解温度を上げられず、マスターアロイの製造が困難になる。
- [0020] Zr:凝固時の微細化元素として重要である。合金化することにより、融点(液相線温度)を下げることになる。すなわち、Zrの融点は1850度で、Cu-Zr中間合金は1000～1120度であるが、銅合金は、液相線温度は870～1050度となり、溶解温度は950～1200度、鑄込み温度は890～1150度となる。マスターアロイとしては銅合金の液相線以下とする必要がある。また、Zrは酸化性雰囲気中で溶解すると溶解と同時にZrのロスが始まる。溶解に時間が掛かると、所定のZrの量にならない。したがって、融点は低ければ低いほど好ましい。
- [0021] Zrの下限は、経済的な問題と装入の手間等を考慮して必要量0.005%の100倍を目算として0.5%とした。Zrの上限はZrが多いほうがよいが融点が下がらない。液相線温度以下とすることを考慮して35%とした。好ましい範囲は1～20%で、より好ましい範囲は、1～10%、最適範囲は2～6%である。
- [0022] Zn:Znの添加でZrとZnとCuの低融点金属間化合物を形成することができ、マトリックス部より融点が低くなる。次に、溶湯には酸素が存在し、その酸素がZrの酸化物を形成する前に、少しでもZnの酸化物を形成して溶湯の酸素量を減らし、Zrの酸化ロスとZrの酸化を防ぐものである。したがって、溶湯の酸素濃度にもよるが、 $Zr < Zn$ が好ましい。より好ましくは $2Zr < Zn$ 、最適は $3Zr < Zn$ である。但し、不純物濃度として許容されるZnの量によってZrとZnの量を適正な関係にしておく必要がある。したがって、ベストモード組成はCu50～65%、Zr1～10%(2～6%)、残部Znとなる。融点が最も下がり、マスターアロイ中のZrが溶ける時にZrより多くのZnが同時に溶解することにより、Zrの酸化ロスの防止、Zrの酸化物形成を防止することができるからである。
- [0023] P:必須元素であるが、Cu-Zr-P-Znの合金元素とすることなく、Cu-Pの形態で添加することもできる。その添加量は、Cu-Pの場合はCu-7～20%P、好ましく



はCu-10~15%Pが使用され、Cu-Zr-P-Znの場合はCu-Zr-0.01~3% P-Znが使用されるが、以下のP/Zrの関係式が溶湯凝固時に満たされるように留意すべきである。なお、特に、Cuは50~65%であって、Zrは1~10%で上記マスターアロイを組成すると、融点を低減し、溶湯への迅速な溶解込みを実現することができるので好ましい。

[0024] 本発明のマスターアロイは、更にMg:0.01~1%、Al:0.01~5%、Sn:0.1~5%、B:0.01~0.5%、Mn:0.01~5%、Si:0.01~1%からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むのが好ましい。

[0025] これらはZr金属間化合物の融点をさらに下げるとともに、マトリックスのCu-Znの融点を下げる。また、Zrの酸化ロス・硫化ロスを防ぐ。Mg、Mn、Alには硫化ロスを防ぐ効果がある。添加量の限定理由は、下限はZrの酸化ロスを防ぐために必要な量であり、上限は、却って融点が高くなる場合があるからであり、必要以上に添加してもそれに見合う効果がない場合もある。

[0026] なお、MgはZr装入前に、溶湯に0.005mass%以上のMgを含有させておくと、溶湯中のS成分がMgSの形で除去され或いは固定される。ただし、Mgを過剰に添加すると、Zrと同様に酸化して、酸化物の巻き込み等の铸造欠陥を生じる。Mnについても、Mgほどではないが、S成分の除去作用がある。Snも、単独では微細化効果に与える影響は少ないが、ZrとPとの存在下では顕著な微細化機能を発揮する。Snは機械的性質(強度等)、耐食性、耐摩耗性を向上させるものであり、更にデンドライトアームを分断させ、結晶粒を粒状化且つ微細化させる機能を有するが、かかる機能はZnの存在下で特に顕著に発揮される。また、Sn添加によって生成するガンマ相は溶融固化後における結晶粒の成長を抑制し、結晶粒の微細化に寄与する。しかしながら、Snが5%を超えると、融点が1000度を超える高融点Zr-Sn-Cuの金属間化合物を形成する可能性があるので、 $Sn < Zn$ を満足させるのが好ましい。Alは湯流れ性の向上及びZrの酸化、硫化ロスの防止を図り、ZrとPとを共添させることによる铸造段階における結晶粒の顕著な微細化効果に良好な影響を与える。また、Alは、Snと同様に、デンドライトアームを分断させ、結晶粒を粒状化させる機能を有するものであり、さらに強度、耐摩耗性等も向上させる。

[0027] 上記マスターアロイは、次の方法で製造することができる。

非酸化性雰囲気中で純Cuを溶かし、次に脱酸目的で、Znを添加する。そのときのZn濃度は、溶湯温度とZn蒸気圧との関係から3～25%にする。溶湯の温度を、1100～1200度に上げ、市販のCu-10～60%Zrを所定量装入し、最後に低融点のZnを装入する。副成分の:B、Mg(活性金属)については、最後のZnと同時または装入後に添加する。Sn、Al、Mn、Si(純SiまたはCu-15Siで添加)、P(Cu-15Pで添加)については、最初のZn投入後または最後のZn装入と同時または装入後に所定量添加するのがよい。

これらの中間合金は、舟形、粒形等の形状に鋳込んだり、連続鋳造で棒または線形状に作られる。あるいは、大型鋳物を作って、熱間押出または、熱間圧延により線、棒、板、薄板形状に作られる。

[0028] かかるマスターアロイは、溶解炉、保持炉、タンディッシュ等に一度または連続的に投入することにより所定のPの存在下に所定の濃度のZrを銅合金溶湯中に確保することができる。

[0029] (連続鋳造による棒、線、ホローバー、大型インゴットの製作)

基本的に、Zr以外の成分を所定の合金の組成範囲に入れる。原料事情を考慮に入れ、脱硫、脱酸用の添加元素:Mg、Sn、Al、Mn、Siを適宜、合金の有効成分範囲(あるいは不純物濃度以下)で追加装入し、脱硫、脱酸を念のため行う。一般的には大気と遮断するために、溶解炉、樋、タンディッシュ、ディストリビューターは木炭で被覆される。なお、微細化元素Pについては、不足分をCu-P(一般的には10～15%P)として溶解炉に投入するほうがよい。

[0030] Zrの添加方法には次の2通りの方法がある。また、合金の種類(融点、添加元素等)によってZr濃度、副成分を含有するZrマスターアロイを選択する。

まず、Zrが所定の量になるようマスターアロイを溶解炉に装入する。そして、鋳造する。ところがすべて鋳造(半連続鋳造)を終了させるには、時間がかかり溶解炉等でZrが酸化ロスする。この分を補うために、鋳込み直前のタンディッシュ、ディストリビューターでZrの不足分を、数ミリ～20mm程度の大きさの粒状マスターアロイ、または、線状、棒状のマスターアロイを連続的または一定時間ごとに追加添加する。このときの

マスターアロイは、合金の鑄込み温度より当然低いものを選択する。少なくとも、タンディッシュ、ディストリビューター内で、1分間以内に攪拌なしにマスターアロイが完全に溶解するものであれば、鑄造中の溶解ロスについては予め計測しておく、精度よくZrを添加できる。

- [0031] 他の方法は、脱酸、脱硫とPの添加が終わった溶湯を、タンディッシュまたはディストリビューターにまで溶湯を流し、まずそこでZr濃度が所定量になるようマスターアロイを添加する。連続的に鑄造しながら、タンディッシュまたはディストリビューターに数ミリ〜20mm程度の大きさの粒状、または、線状、棒状のマスターアロイを連続的に装入する。必要Zr量が50ppmであれば、5%Zrのマスターアロイは計算上、1/1000の添加に過ぎないので全く問題はない。タンディッシュまたはディストリビューター中へのマスターアロイ添加においても、Zrはロス分に見合った量、例えば1〜40%余分に添加するのがよい。

なお、連続的に装入する場合は、早く溶融することが第1の条件になるので(第2は酸化しないこと)、1〜10%Zrを含有し、かつCu濃度が50〜65%のものが好ましく、適宜合金にあった融点を下げる副成分のマスターアロイが好ましい。一方、溶解炉に入れる場合は、早く溶けることも大切であるが、Zrのロスが少なく、Zrが酸化物および/または硫化物の形態をなさないようにすることが重要である。

- [0032] (低圧鑄造、ダイキャスト、溶湯鍛造(給水金具、水道メーター等)の場合)

この種のタイプの鑄造方法は、比較的密閉度のよい溶解炉を持っており、鑄造物を作りながら、作った鑄造物に見合う、原料を順次追加装入するタイプの溶解炉が多い。また、一度に原料を装入すると、溶解炉の温度が下がりこれは鑄造温度の低下を招くので、朝、昼、夜等の作業のつなぎ目以外にはバッチ的な原料装入は行わないのが一般的である。つまり、定常的には、温度変化が少なくなるよう少量の原料装入が通例である。この連続操業にも大きく2つの方法がある。

- [0033] 1つは、Zrを含まない原材料+マスターアロイで所定のZr量になるように装入する方法である。この場合、マスターアロイは粒状物か、棒材、線材、舟形材等を所定長さに切断したものをを用いる。また、湯道等酸化、硫化がほとんど生じていない、順次発生する工程くず、不良製品は連続操業においても積極的に使用する。この場合、く

ずに含有するZrの量を考慮してマスターアロイは添加される。なお、廃棄製品等を原料とする場合は、作業のつなぎ目に使用され、この場合、MgやAl等で溶湯を十分脱酸、脱硫してから、Zrのマスターアロイが添加される。

他は、合金に所定量のZrを含んだ(Zrロス分を考慮に入れた)インゴットを定期的に装入する。

[0034] (砂型鑄造等バッチタイプの場合)

大きな溶解炉で一度に溶解するので上記工程と基本的に同じである。異なるところとして、連続的な鑄造とよりバッチ的な鑄造の差はある。最終、取り鍋に溶湯をとり、砂型に溶湯を注ぎ込むタイプが多い。十分に脱酸、脱硫された溶湯を溶解炉の中にマスターアロイを装入するかまたは、取り鍋でマスターアロイを装入するかの相違はある。

[0035] 本発明の鑄造方法は、Pの存在下微量のZrを添加すると、初晶アルファ相を晶出し、凝固時に包晶反応または共晶反応が起こって結晶粒が微細化する銅合金に有用であり、具体的にはCu-Zn、Cu-Zn-Si、Cu-Zn-Sn、Cu-Zn-Al、Cu-Zn-Pb、Cu-Zn-Bi、Cu-Zn-Si-Mn、Cu-Zn-Si-Pb、Cu-Zn-Si-Sn、Cu-Zn-Si-Al、Cu-Zn-Sn-Pb、Cu-Zn-Sn-Bi、Cu-Zn-Sn-Al、Cu-Sn、Cu-Sn-Pb、Cu-Sn-Bi、Cu-Al、Cu-Al-Si、Cu-Si、Cu-Cr、Cu-Pb、Cu-P、及びCu-Teが例示され、各銅合金に対し、下記表4に記載のマスターアロイが上述した配合組成比の範囲で調整され使用される。特に、上記マスターアロイを使用する場合、予め溶湯の脱酸、脱硫を行うこと、溶解温度、鑄造温度に注意してマスターアロイのロスが少なくなるように留意する必要がある。

[0036] かかる銅合金においては、Pの存在下、好ましくは0.01～0.35mass%存在下に微量のZr、すなわち5ppm以上、好ましくは20ppm以上500ppm以下を添加するのが好ましい。

[0037] Zrは、単独では、他の一般的な添加元素と同様、銅合金結晶粒の微細化を僅かに図ることができるにすぎないが、Pとの共存状態で極めて有効な微細化機能を発揮するものである。このような機能は、Zr量が5ppm以上で発揮されるが、微細化機能が10ppm以上のZr添加で顕著に発揮され、20ppm以上のZr添加でより顕著に発揮さ



れることになる。したがって、Zrの含有量は5ppm以上であることが必要であり、特に、Zr量を10ppm以上としておくことが好ましく、20ppm以上としておくことがより好ましい。但し、Pの存在下においてZrによる結晶粒の微細化機能が発揮されるZr量の最小限値は、マトリックスの組成に大きく依存する。例えば、Cu-Sn系合金、Cu-Sn-Zn系合金、Cu-Sn-Zn-Pb系合金、Cu-Sn-Zn-Bi系合金、Cu-Si、Cu-Si-Zn系合金、Cu-Zn系合金、Cu-Zn-(Bi, Pb)系合金、Cu-Al系合金、Cu-Zn-Al系合金、Cu-Zn-Al-Sn系合金、Cu-Zn-Al-Sn-(Bi, Pb)系合金及びCu-Zn-Al-(Bi, Pb)系合金にあつては、Zr量が5ppmでも効果的な微細化機能を発揮するが、純Cuに近い組成の銅合金(例えば、 $[Zn] + 3 \times [Sn] + 5 \times [Si] + 3 \times [Al] + 0.5 \times [Bi] + 0.5 \times [Pb] < 15$ となる銅合金)においては、効果的な微細化機能が発揮されるためにはZr量を50ppm以上としておくことが好ましい。

[0038] 一方、Zr量が0.3mass%を超えると、他の構成元素の種類、含有量に拘わらず、Zrによる微細化機能は飽和することになる。ところで、Zrは非常に酸素との親和力が強いものであるため、大気中で溶融させる場合やスクラップ材を原料として使用する場合には、Zrの酸化物、硫化物となり易く、Zrを過剰に添加すると、鑄造中に酸化物、硫化物の巻き込みを生じる。これを避けるために真空や完全な不活性ガス雰囲気中で溶解、鑄造させることも考えられるが、このようにすると、汎用性がなくなり、Zrを専ら微細化元素として添加する改質銅合金については大幅なコストアップとなる。かかる点を考慮すると、改質銅合金においては、酸化物、硫化物としての形態をなさないZrの添加量を500ppm以下としておくことが好ましく、300ppm以下としておくことがより好ましく、200ppm以下としておくことが最適である。

[0039] また、Zr量をこのような範囲としておくと、改質銅合金を再利用材として大気中で溶解しても、Zrの酸化物や硫化物の生成が減少し、再び健全な改質銅合金を得ることができ、また容易に被改質銅合金に転化させることができる。

[0040] また、鑄造物としては、Zrを粒状物、薄板状物又はこれらの形状とした中間合金物の形態で鑄込み直前に添加させることにより、鑄造に際して酸化物及び硫化物の形態をなさないZrが添加されてなるものであることが好ましい。すなわち、Zrは、上述した如く酸化し易いものであるから、鑄造に際しては鑄込み直前に添加した方がよい場

合があるが、この場合、Zrの融点は当該銅合金の融点より800～1000度高いため、粒状物(粒径:2～50mm程度)、薄板状物(厚み:1～10mm程度)又はこれら粒状物、薄板状物とした中間合金物であって当該銅合金の融点に近く且つ必要成分を多く含んだ低融点合金の形態のマスターアロイで使用することが好ましい。

[0041] 他方、Pは、Zrと同様に、単独では鑄造構造の微細化を僅かに図ることができるにすぎないが、Zr又はZr, Siの共存下で顕著な微細化機能を発揮する。かかる微細化機能は、P量を100ppm(0.01mass%)以上としておくことで発揮されるが、Siを共添させない場合は、P量を300ppm以上としておくことで顕著に発揮され、Siを共添させる場合は、P量を200ppm以上としておくことで顕著に発揮され、300ppm以上としておくことでより顕著に発揮される。

[0042] 一方、P量が0.35mass%以上となると上記機能は飽和するが、Pを微細化元素として添加させる鑄造方法では、当該合金本来の特性に悪影響を及ぼすことなく結晶粒を効果的に微細化させるためには、P量を0.25mass%以下としておくことが好ましく、0.2mass%以下としておくことがより好ましく、0.15mass%以下としておくことが最適である。

[0043] なお、結晶微細化にはZrとPの金属間化合物が介在すると思われ、それらの含有量との間に $0.5 < P/Zr < 150$ 、好ましくは $1 < P/Zr < 50$ 、より好ましくは $1.2 < P/Zr < 25$ の関係が成立するのが好ましい。これにより、凝固時に初晶アルファを晶出させ、さらに、包晶反応または共晶反応によりベータ相を晶出させ、結晶微細化を達成することができる。

[0044] 本発明は、鑄造段階での結晶粒の微細化を実現するものであるから、銅合金そのものの熱間加工性を改善するものであり、鑄造後に圧延、鍛造、押出、伸線等の加工を行なう場合にも、その加工を良好に行なうことができる。

[0045] 本発明方法によれば、鑄造(砂型鑄造、金型鑄造、低圧鑄造、連続鑄造、ダイキャスト、スクイズ、ロストワックス等の精密鑄造、セミソリッド(半熔融凝固法)又は溶湯鍛造により得られる鑄物製品、鑄塊、インゴット、スラブ等)方法により、銅合金鑄造物の強度向上(被改質銅合金に比して、強度、耐力が10%～20%以上向上し、伸び等についても同等以上となる)、脆さの低減、薄肉化、軽量化、靱性の向上、衝撃特性

の向上、延性の向上、鑄造欠陥(ざく巣, ひけ巣, ホール, 割れ等)の低減等を図り得て、複雑な形状や極端な大型, 小型形状をなすものを含めて高品質の鑄造物を得ることができる。

[0046] また、本発明によれば、特に、金型鑄造や連続鑄造による鑄造物(鑄物製品)については、被改質銅合金の熱間押出材や抽伸材と同等の結晶粒度, 強度を有することから、これら押出材, 抽伸材(又はこれらを原材料とする鍛造用素材)の代用品として使用することができ、押出等の加工工程を省略することが可能となり、大幅な製作コストの低減及び省エネルギー化を図ることができる。

[0047] 鑄造方法の何れにおいても、溶融固化時における結晶粒の微細化が効果的に行われるためには、溶融固化時における初晶がアルファ相であることが好ましく、更に、溶融固化直後の相組織が面積比率95%以下のベータ相を有し且つ溶融固化後の常温状態における相組織が面積比率50%以下のベータ相を有することが好ましい。より好ましい常温状態の相組織にあつてはベータ相が20%以下であり、ベータ相がアルファ, カッパ, ガンマ, デルタ, ミュー相に相変態することが好ましい。また、溶融固化直後の高温状態において適当量の所定相(ベータ相, カッパ相, ガンマ相, デルタ相のうちの1相~3相)が存在していると、ベータ相, カッパ相, ガンマ相の存在によりアルファ結晶粒の成長が抑制されて結晶粒の微細化が効果的に行われることから、溶融固化直後の高温状態における相組織はベータ相, カッパ相, ガンマ相及びデルタ相を面積比率(合計)で5~95%含むことが好ましい。溶融固化後の常温状態における相組織は、アルファ相, ベータ相, カッパ相, ガンマ相, デルタ相及びミュー相のうちから選択された1相~4相を含むものであることが好ましい。ところで、溶融固化後の常温状態でみられるカッパ相, ガンマ相, デルタ相及びミュー相については、結晶粒の微細化に悪影響を及ぼすことがない。ただし、Zn及びSiを含有する銅合金の場合、これらの相の存在は微細化効果に良好な影響を与え、特に、カッパ相及び/又はガンマ相が多い場合に微細化効果が著しい。なお、ベータ相が多い場合(例えば、常温においてベータ相が面積比率で10%を超えるような相組織をなしている場合)、鑄造物(金型鑄物等)の耐食性や延性に問題が生じることがあるが、かかる問題は鑄造物に適当な熱処理を施す(例えば、400~600度, 10分~4時間

の条件で熱処理を施す)ことにより解決することができる。すなわち、熱処理によりベータ相が消失ないし分断させることができるからである。このような熱処理によるベータ相の消失、分断は、結晶粒が微細であればある程、より効果的に行われる。

[0048] また、マクロ組織及びミクロ組織の何れにおいても結晶粒が飛躍的に微細粒状化するためには、溶融固化時の固相の二次元形態ないし溶融固化後の常温状態における結晶粒又はアルファ相の二次元形態が、デンドライトアームが分断され、更に円形状又はこれに近い非円形状をなしているのがよい。すなわち、これらの二次元形態が、デンドライトアームが分断された形状又は円形、楕円形状、十字形状、針状形状若しくは多角形状をなしていることが好ましい。特に、上記二次元形態が円形に近くなっており且つそれが微細である鑄造構造をなすことが強く望まれる鑄造物(鑄塊、インゴット、スラブ、ダイキャスト等を含む鑄造品、溶融鍛造品等)における固相がデンドライトアームのネットワーク状態となっていると、溶湯の流動性が悪くなり、鑄造物にざく巣、ひけ巣、ブローホール、鑄造割れ等の大きな欠陥が生じるが、上記した二次元形態が円形状又はこれに近似する形状となって固相が粒状化していると、ミクロ的な流動性が大幅に向上し、良品質の鑄造物を得ることができる。このような流動性(湯流れ性)の向上は、特に、半溶融状態(固相+液相)で成形される半溶融鑄造法又は半溶融鍛造法を使用する場合において有益且つ実用的な効果となるものである。例えば、半溶融鍛造法で使用する素材について、前処理としての微細化処理(例えば、ステアリング、電磁誘導攪拌又は熱間加工(熱間押出、抽伸等)等による結晶粒の微細化処理)が不要となる(このため、特に、チクソーキャスティングに好適する)。また、結晶粒が円形に近い微細な形態をなしていると、溶融固化時及びその直後の熱歪等によって引き起こされる割れに対して大きな耐性を有し、且つインゴットとして用いる場合にも、熱間での変形能に優れるようになり、難熱間加工材も割れを生じることなく容易に得ることができる。

[0049] 一般的に、鑄物(銅合金材料の溶融固化物)の結晶粒の大きさは、急冷凝固させたものや前述した電磁攪拌等の特別な技術を付加したものを除いて、ひずみエネルギーを付加した圧延等後工程で作られる材料の結晶粒の大きさに比して大きく、その10倍以上にもなる。つまり、結晶粒を微細化するために膨大なエネルギーを使ってい



るのであるから当然微細化することになる。したがって、鑄造構造(熔融固化時)で結晶粒を微細化させたものと、冒頭で述べた(e)(f)のように鑄造後の工程により結晶粒の微細化を実現したものとを同等に扱うことは、技術常識上、明らかに不適當である。しかし、後述する実施例から理解されるように、鑄造段階で結晶粒を微細化させた本発明の改質銅合金では、結晶粒の大きさは、押出、抽伸や圧延により微細化された銅合金とほぼ同じで、機械的強度もほぼ同じかむしろ上回っている。このように、所定の組成に溶かして固めた物に過ぎない鑄造物が、かかる鑄造物に更に圧延等の大きなエネルギーを加えた加工物と同等の機械的強度を持つことは、注目に値すべきことである。

[0050] また、鑄造物の耐力(熔融固化後の状態における鑄塊等の0.2%耐力)が、結晶粒の微細化により、同一鑄造条件で鑄造された被改質銅合金に比して10%以上(好ましくは20%以上、より好ましくは30%以上、最適には40%以上)高くなる。

[0051] (マスターアロイの製造)

上記マスターアロイの製造方法により以下表1～表3に示すマスターアロイを製造する。

[0052] 下記表1では合金1:76Cu-3Si-21Zn合金に75ppmZr+0.06%Pを計算上添加し、最適(酸化物・硫化物の形態をなさない)Zrの量は、25～75ppmとする。

[0053] 下記表2では合金2:73Cu-25.5Zn-1.5Sn合金に100ppmZr+0.06%Pを計算上添加し、最適(酸化物・硫化物の形態をなさない)Zrの量は、40～100ppmとする。

[0054] 下記表3では合金3:90Cu+10Sn合金に200ppmZr+0.06%Pを計算上添加し、最適(酸化物・硫化物の形態をなさない)Zrの量は120～200ppmとする。

#### 実施例 1

[0055] 電気炉で約3kgになるように、電気Cu、電気Zn、電気Sn、Cu-15%Si合金を用いて、融点の高い、Cu、Cu-15Si、Zn、Snの順に溶かし、最後にCu-15Pを添加し、最終溶湯の温度が各々の合金の液相線温度+約100度になるように(合金1は、970度、合金2は、1040度、合金3は、1120度)に設定し、5分間保持後、最後に所定量のZrになるように、表1～表3に示すZrマスターアロイを添加して、10秒間黒鉛棒

で攪拌後、1分保持し、最後に再度約5秒間黒鉛棒で攪拌後、 $\phi 40 \times 250$ lまたは $35t \times 65w \times 200$ lの金型に鑄込んだ。

なお、比較例としてCu-35Zr、Cu-50Zr合金を所定量添加した。

[0056] また、ある合金については、保持時間を延長して実施した。

各々のマスターアロイは、1辺が約5mmの立方体になるよう切り出し、さらに所定量になるよう再切断したものを使用した。

[0057] 鑄込み温度は、通例液相線温度プラス30～150度が一般的であり、高すぎると割れ等の鑄造欠陥が発生しやすい。溶解温度は、樋等での温度低下を考慮に入れ鑄込み温度に約50度プラスした温度が一般的である。むやみに温度を上げることは、当然エネルギーの無駄に繋がる。

[0058] できた鑄物を、湯底と湯口から(上、下)から40mm切除し、その表面を研磨後、硝酸でマクロ組織を出現させ、実物大と $\times 7.5$ 倍の拡大鏡を用いて、結晶粒の大きさを、JISの比較法によって測定した。

[0059] 図1は、表1に示した試料No.1のマスターアロイ(62Cu-3Zr-35Zn)を用いて鑄造した76Cu-3Si-21Zn鑄造品を、その表面を硝酸で処理して7.5倍の拡大鏡で観察したマクロ組織図であり、図2は、表1に示した試料No.1のマスターアロイを用いて鑄造した76Cu-3Si-21Zn鑄造品を、その表面を過酸化水素及びアンモニアで処理して金属顕微鏡で観察したミクロ組織図である。この鑄造合金において結晶粒度が $50 \mu m$ 以下となっており、鑄造合金が微細化されているのが分かった。

[0060] また、図3は、表1に示した試料No. 13のマスターアロイ(50Cu-50Zr)を用いて鑄造した76Cu-3Si-21Zn鑄造品を、その表面を硝酸で処理して7.5倍の拡大鏡で観察したマクロ組織であり、図4は、試料No. 13のマスターアロイを用いて鑄造した76Cu-3Si-21Zn鑄造品を、その表面を過酸化水素及びアンモニアで処理して金属顕微鏡で観察したミクロ組織である。このマスターアロイにおいて結晶粒度が $150 \mu m$ となっている。

[0061] [表1]

76Cu-3Si-21Zn合金に75ppmZr+0.06%Pを計算上添

加

No.	マスターアロイの種類 %					铸造結果		備考
	Cu	Zr	Zn	その他		Zr	結晶粒度 $\mu\text{m}$	
1	62	3	35		0	69	50 $\mu\text{m}$ 以下	
2	61	0.9	38.1		0	71	50 $\mu\text{m}$ 以下	
3	58	6	36		0	68	50 $\mu\text{m}$ 以下	
4	76	3	21		0	67	50 $\mu\text{m}$ 以下	
5	44	31	25		0	60	50 $\mu\text{m}$ 以下	
6	55	12	33		0	65	50 $\mu\text{m}$ 以下	
7	60	4	35.5	Mg	0.5	71	50 $\mu\text{m}$ 以下	
8	58	6	34	Al	2	70	50 $\mu\text{m}$ 以下	
9	60	4	35.4	Si	0.6	71	50 $\mu\text{m}$ 以下	
10	60	4	35.7	B	0.3	71	50 $\mu\text{m}$ 以下	
11	57	6	35	Mn	2	68	50 $\mu\text{m}$ 以下	
12	55	4	40	P	1	70	50 $\mu\text{m}$ 以下	
13	50	50	0		0	12	200	マスターアロイ一部未溶解
14	50	50	0		0	32	150	湯底: 100 $\mu\text{m}$ 、湯口: 200 $\mu\text{m}$ 保持時間3分に延長
15	65	35	0		0	15	150	マスターアロイ一部未溶解
16	65	35	0		0	43	125 $\mu\text{m}$ 以下	湯底: 50 $\mu\text{m}$ 、湯口: 200 $\mu\text{m}$ 保持時間3分に延長

[0062] [表2]

73Cu-25.5Zn-1.5Sn合金に100ppmZr+0.06%Pを計

算上添加

No.	マスターアロイの種類 %					鑄造結果		備考
	Cu	Zr	Zn	その他		Zr	結晶粒度 $\mu\text{m}$	
17	62	3	35		0	90	50 $\mu\text{m}$ 以下	
18	61	0.9	38.1		0	89	50 $\mu\text{m}$ 以下	
19	58	6	36		0	87	50 $\mu\text{m}$ 以下	
20	76	3	21		0	86	50 $\mu\text{m}$ 以下	
21	44	31	25		0	76	50 $\mu\text{m}$ 以下	
22	55	12	33		0	82	50 $\mu\text{m}$ 以下	
23	60	4	35.5	Mg	0.5	90	50 $\mu\text{m}$ 以下	
24	58	6	34	Al	2	92	50 $\mu\text{m}$ 以下	
25	60	4	33	Sn	3	89	50 $\mu\text{m}$ 以下	
26	57	6	35	Mn	2	90	50 $\mu\text{m}$ 以下	
27	55	4	40	P	1	91	50 $\mu\text{m}$ 以下	
28	50	50	0		0	27	300	マスターアロイ 一部未溶解
29	50	50	0		0	55	1000	湯底: 500 $\mu\text{m}$ 、湯口: 1500 $\mu\text{m}$ 保持時間 3 分に 延長
30	50	50	0		0	53	275	湯底: 150 $\mu\text{m}$ 、湯口: 400 $\mu\text{m}$ 保持時間 3 分に 延長 再実験
31	65	35	0		0	57	175	湯底: 100 $\mu\text{m}$ 、湯口: 250 $\mu\text{m}$

[0063] [表3]



90Cu+10Sn合金に200ppmZr+0.06%Pを計算上添加

No.	マスターアロイの種類 %					铸造結果		備考
	Cu	Zr	Zn	その他		Zr	結晶粒度 $\mu\text{m}$	
32	62	3	35		0	178	50 $\mu\text{m}$ 以下	
33	61	0.9	38.1		0	182	50 $\mu\text{m}$ 以下	
34	58	6	36		0	173	50 $\mu\text{m}$ 以下	
35	76	3	21		0	176	50 $\mu\text{m}$ 以下	
36	44	31	25		0	157	50 $\mu\text{m}$ 以下	
37	55	12	33		0	166	50 $\mu\text{m}$ 以下	
38	60	4	35.5	Mg	0.5	176	50 $\mu\text{m}$ 以下	
39	58	6	34	Al	2	180	50 $\mu\text{m}$ 以下	
40	60	4	33	Sn	3	179	50 $\mu\text{m}$ 以下	
41	57	6	35	Mn	2	178	50 $\mu\text{m}$ 以下	
42	55	4	40	P	1	181	50 $\mu\text{m}$ 以下	
43	50	50	0		0	75	400	マスターアロイ 一部未溶解
44	50	50	0		0	118	250	湯底: 100 $\mu\text{m}$ 、湯口: 400 $\mu\text{m}$ 再実験
45	65	35	0		0	115	175	湯底: 100 $\mu\text{m}$ 、湯口: 250 $\mu\text{m}$

## 実施例 2

[0064] 表4に示す各合金系に対して具体的組成の合金を銅合金が $60 < \text{Cu} - 3.5\text{Si} - 1.8\text{Al} - 0.5\text{X} + 0.5\text{Y} + \text{Mn} < 90$  (但し、XはSn, Sb, As, Mg; YはPb, Bi, Se, Te, Cr; 好ましくは62~71、より好ましくは63~67)を満たすように調整し、铸造するにあたり、右端の代表的なマスターアロイを本発明の範囲内で調整し、添加した。铸造された組織は実施例1と同様に、湯底と湯口から(上、下)から40mm切除し、その表面を研磨後、硝酸でマクロ組織を出現させ、実物大と×7.5倍の拡大鏡を用いて、結晶粒の大きさを、JISの比較法によって測定した。いずれも結晶粒度が50  $\mu\text{m}$ 以下になる。

[0065] [表4]

微細化合金の代表組成

合金系	Cu	Zn	Si	Sn	Al	Pb	B i	M n	C r	P	T e	代表使用マスターアロイ
Cu-Zn	70	残部										Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-B
Cu-Zn-Si	76	残部	3									Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Si
Cu-Zn-Si **2	79	残部	3. 8									同上
Cu-Zn-Sn	69 .5	残部		1. 2								Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Sn
Cu-Zn-Sn **2	78	残部		2. 5								同上
Cu-Zn-Al	77	残部			2							Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Al
Cu-Zn-Pb	63	残部				1						Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Mg
Cu-Zn-Bi	63	残部					1					Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Mg
Cu-Zn-Si -Mn	73	残部	4					3				Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Mn
Cu-Zn-Si -Mn **2	64	残部	1					3				同上
Cu-Zn-Si -Pb	76	残部	3			0. 1						Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-B
Cu-Zn-Si -Sn	77	残部	3	0. 4								Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Si
Cu-Zn-Si -Sn **2	75	残部	1. 5	0. 5								同上
Cu-Zn-Si -Al	77	残部	3		0. 5							Cu-Zn-Zr, Cu-Zn-Zr-P, Cu-Zn-Zr-Al

[表5]

Cu—Zn—Sn—P b	64	残部		1. 5		1						Cu—Zn—Zr, Cu—Zn—Zr—P, Cu—Zn—Zr—Sn
Cu—Zn—Sn—P b **2	84	残部		5		4						同上
Cu—Zn—Sn—B i	82	残部		5			2					Cu—Zn—Zr, Cu—Zn—Zr—P, Cu—Zn—Zr—Sn
Cu—Zn—Sn—B i **2	63	残部		1			1					同上
Cu—Zn—Sn—A l	74	残部		1. 5	0. 5							Cu—Zn—Zr, Cu—Zn—Z r—P, Cu—Zn—Zr—Al
Cu—Sn	90			10								Cu(高)—Zn—Zr, Cu—Zn—Zr—P, Cu(高)—Zn—Zr—Sn
Cu—Sn—Pb	83			9		8						Cu(高)—Zn—Zr, Cu—Zn—Zr—P, Cu(高)—Zn—Zr—Sn
Cu—Sn—Bi	89			6			5					Cu(高)—Zn—Zr, Cu—Zn—Zr—P, Cu(高)—Zn—Zr—Sn
Cu—Al	92				8							Cu(高)—Zn—Zr, Cu—Zn—Zr—P, Cu—Zn—Zr—Al
Cu—Al—Si	93		2		5							Cu(高)—Zn—Zr, Cu—Zn—Zr—P, Cu—Zn—Zr—Al
Cu—Si	97		3									Cu(高)—Zn—Zr, Cu—Zn—Zr—P, Cu—Zn—Zr—Si
Cu—Cr	99								1			Cu(高)—Zn—Zr, Cu—Zn—Zr—P, Cu—Zn—Zr—Mg
Cu—P	99 .8									0. 2		Cu(高)—Zn—Zr, Cu—Zn—Zr—P, Cu—Zn—Zr—Mg
Cu—Pb	99					1						Cu(高)—Zn—Zr, Cu—Zn—Zr—P, Cu—Zn—Zr—Mg
Cu—Te	99 .3										0 .7	Cu(高)—Zn—Zr, Cu—Zn—Zr—P, Cu—Zn—Zr—Mg

\*\*代表組成が2つある場合

## 産業上の利用可能性

[0066] 本発明の改質銅合金の溶融凝固方法によれば、連続鑄造方法、半溶融鑄造方法、砂型鑄造方法、金型鑄造方法、低圧鑄造法、ダイキャスト、ロストワックス、アップキ

ャスト、スクイズ、遠心鑄造法、溶接、ライニング、オーバーレイ、または肉盛における改質銅合金の微細化を行うことができる。


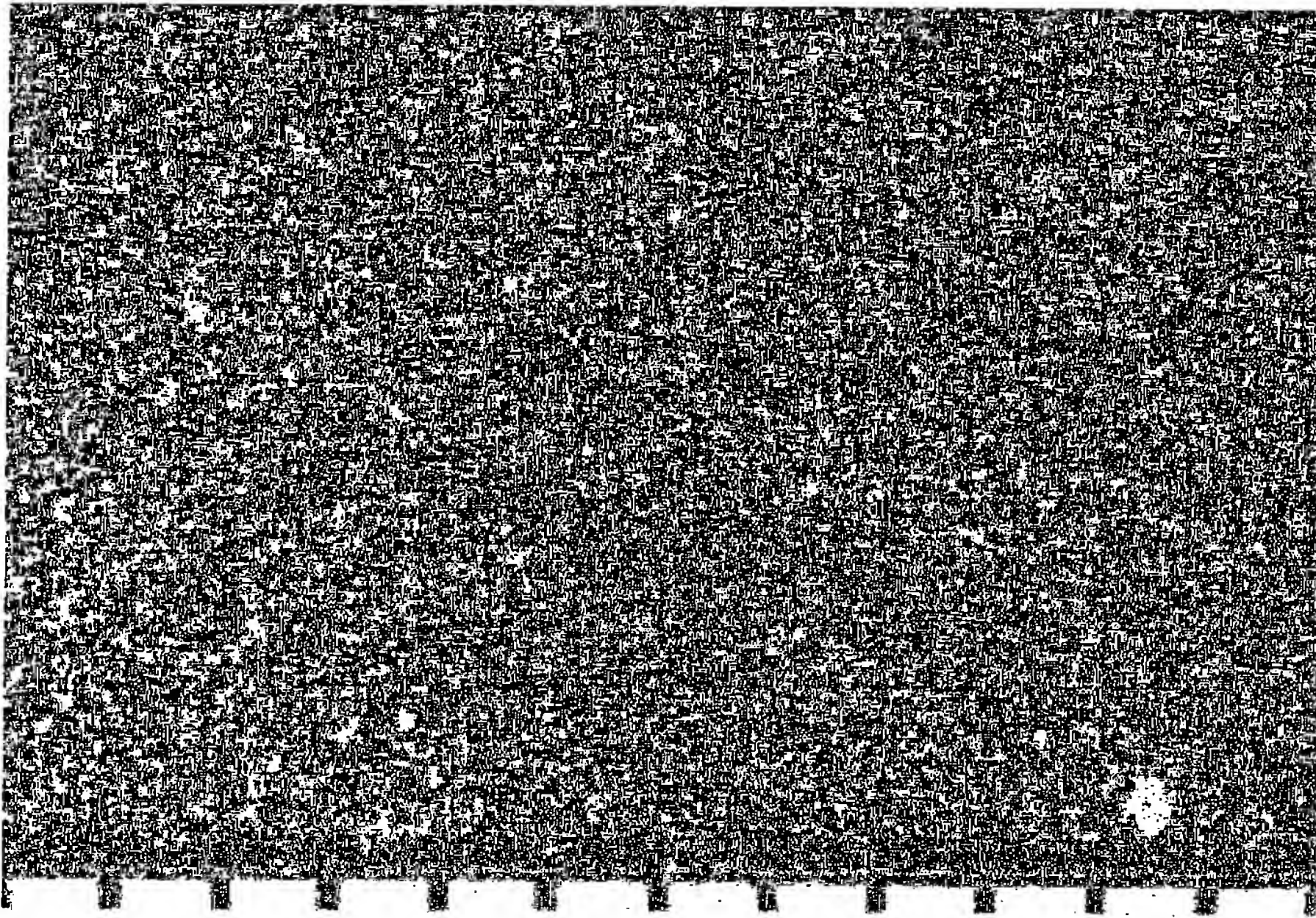

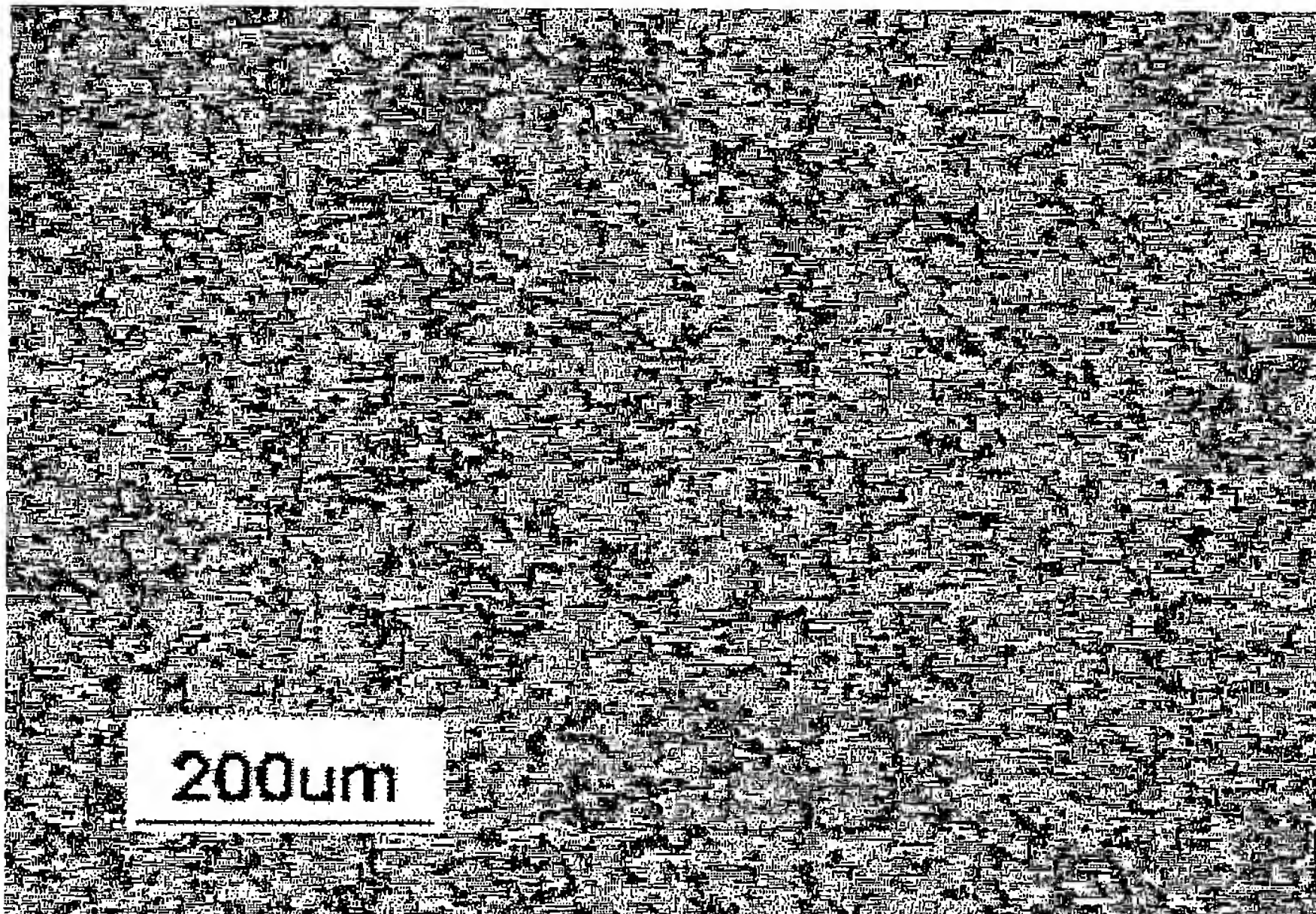


## 請求の範囲

- [1] Cu:40～80%、Zr:0.5～35%、残部Znとからなる合金形態である銅合金鑄造用マスターアロイ。
- [2] Cu:40～80%、Zr:0.5～35%、P:0.01～3%、残部Znとからなる合金形態である銅合金鑄造用マスターアロイ。
- [3] 更にMg:0.01～1%、Al:0.01～5%、Sn:0.1～5%、B:0.01～0.5%、Mn:0.01～5%及びSi:0.01～1%からなる群から選ばれる1種を含む請求項1又は2記載の銅合金鑄造用マスターアロイ。
- [4] Cu:50～65%、Zr:1～10%である請求項1または2記載の銅合金鑄造用マスターアロイ。
- [5] 舟形インゴット、棒状または線状の連続鑄造材、または棒状または線状の熱間押出材である請求項1又は2記載の銅合金鑄造用マスターアロイ。
- [6] Zr及びPを含有する銅合金の溶湯を鑄造して銅合金を製造するにあたり、少なくともZrをCu-Zn-ZrまたはCu-Zn-Zr-Pの合金形態で添加し、鑄造することを特徴とする改質銅合金の鑄造方法。
- [7] 銅合金溶湯に対し凝固開始時P存在下に溶湯中金属Zr濃度を5ppm以上好ましくは20ppm以上500ppm以下存在させる請求項6記載の改質銅合金の鑄造方法。
- [8] ZrとPの含有量との間に $0.5 < P/Zr < 150$ 、好ましくは $1 < P/Zr < 50$ 、より好ましくは $1.2 < P/Zr < 25$ の関係が成立する請求項7記載の改質銅合金の鑄造方法。
- [9] 凝固時に初晶アルファを晶出させる請求項7記載の改質銅合金の鑄造方法。
- [10] さらに、包晶反応または共晶反応によりベータ相を晶出させる請求項9記載の改質銅合金の鑄造方法。
- [11] さらに、固相内反応によりアルファ相マトリックス内にカッパ相、ガンマ相、デルタ相及び／又はミュー相を析出させる請求項9記載の改質銅合金の鑄造方法。
- [12] 銅合金がCu-Zn、Cu-Zn-Si、Cu-Zn-Sn、Cu-Zn-Al、Cu-Zn-Bi、Cu-Zn-Pb、Cu-Zn-Si-Mn、Cu-Zn-Si-Pb、Cu-Zn-Si-Sn、Cu-Zn-Si-Al、Cu-Zn-Sn-Pb、Cu-Zn-Sn-Bi、Cu-Zn-Sn-Al、Cu-Sn、Cu-Sn-Pb、Cu-Sn-Bi、Cu-Al、Cu-Al-Si、Cu-Si、Cu-Cr、Cu

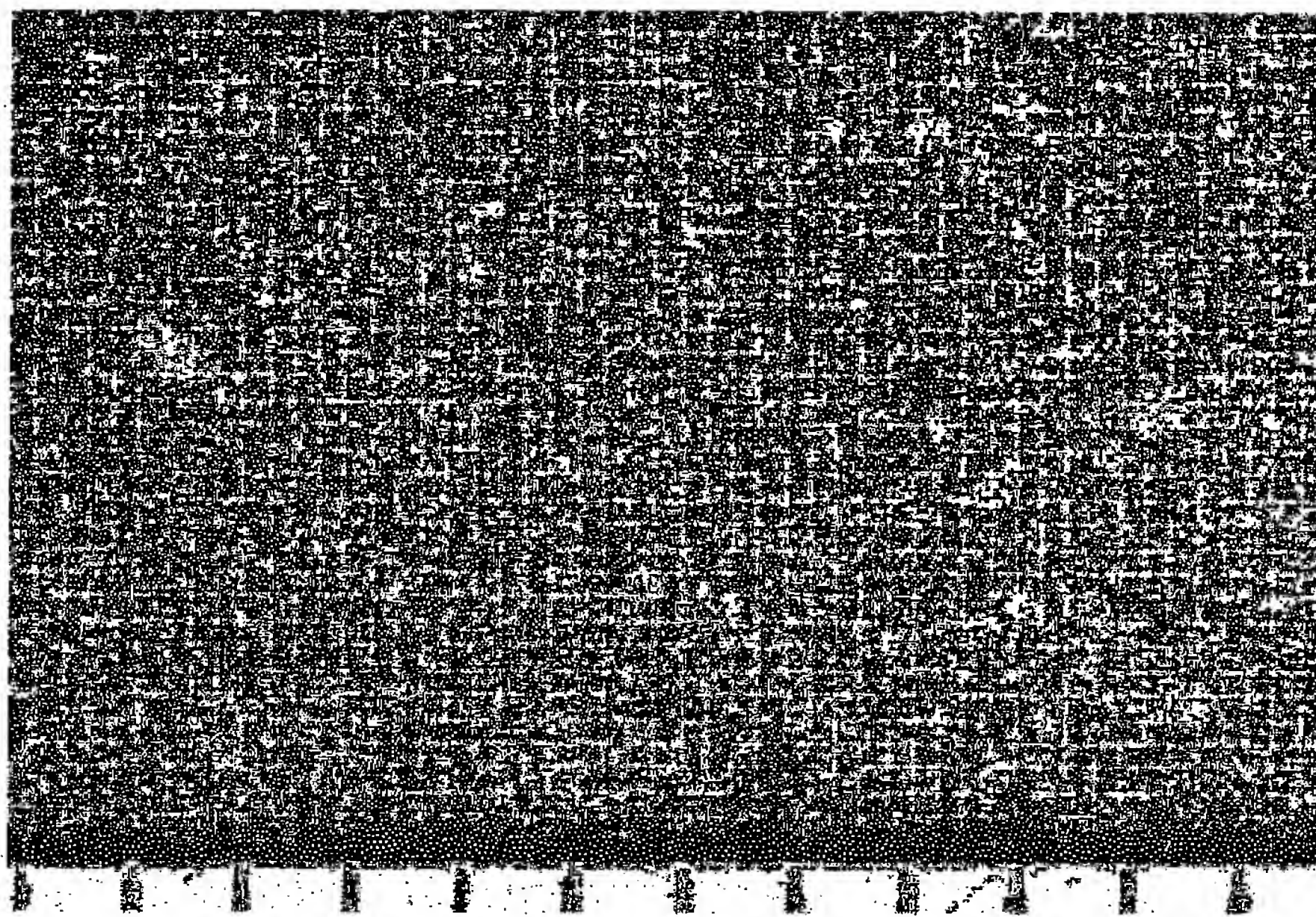
—Pb, Cu—P, 及びCu—Teからなる群から選ばれる1種である請求項6記載の改質銅合金の鑄造方法。

- [13] 銅合金が $60 < \text{Cu} - 3.5\text{Si} - 1.8\text{Al} - 0.5\text{X} + 0.5\text{Y} + \text{Mn} < 90$  (但し、XはSn, Sb, As, Mg; YはPb, Bi, Se, Te, Cr)を満たす請求項12記載の改質銅合金の鑄造方法。

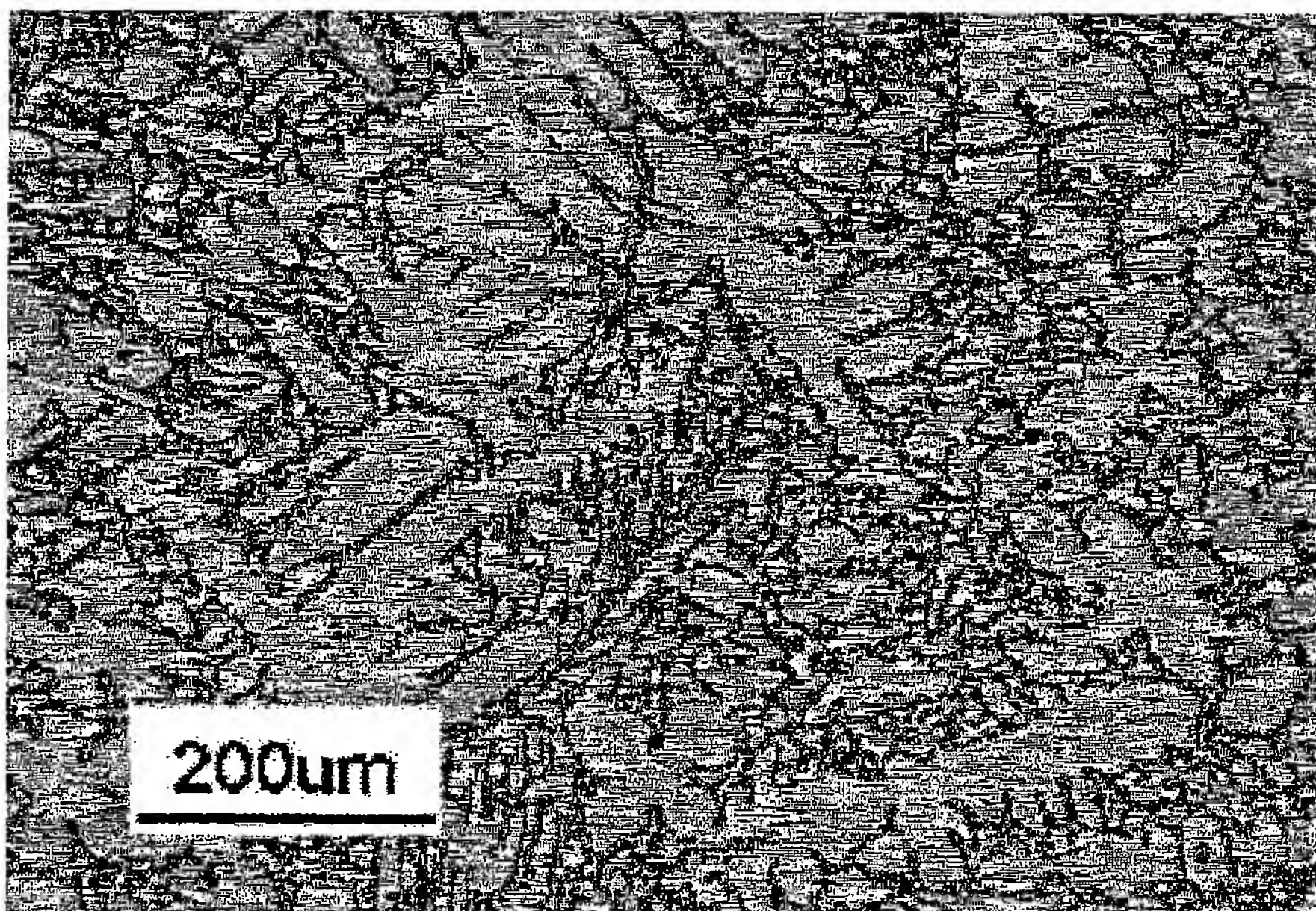
[[1][[2]



[図3]



[図4]





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014678

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C22C9/00, 9/04, 18/00, 18/02, 1/02, B22D1/00, 21/00, 27/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C22C1/00-49/14, B22D1/00, 21/00, 27/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 56-90944 A (Furukawa Kinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 23 July, 1981 (23.07.81), Page 2, upper right column, lines 5 to 13; table 1 (Family: none)	1, 4, 5 2, 3 6-13
Y	JP 4-99837 A (Japan Energy Corp.), 31 March, 1992 (31.03.92), Claims; page 2, lower left column, lines 2 to 8 (Family: none)	2, 3
A	JP 52-134811 A (Osamu HAYASHI), 11 November, 1977 (11.11.77), Full text & US 4094671 A	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 August, 2005 (29.08.05)

Date of mailing of the international search report

13 September, 2005 (13.09.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> C22C9/00, 9/04, 18/00, 18/02, 1/02, B22D1/00, 21/00, 27/20,										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> C22C1/00-49/14, B22D1/00, 21/00, 27/20,										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2005年									
日本国実用新案登録公報	1996-2005年									
日本国登録実用新案公報	1994-2005年									
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号								
X Y A	JP 56-90944 A (古河金属工業株式会社) 1981.07.23, 第2頁右上欄, 第5-13行, 第1表 (ファミリーなし)	1, 4, 5 2, 3 6-13								
Y	JP 4-99837 A (日本鉱業株式会社) 1992.03.31, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄, 第2-8行 (ファミリーなし)	2, 3								
A	JP 52-134811 A (林 治) 1977.11.11, 全文 & US 4094671 A	1-13								
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 29.08.2005	国際調査報告の発送日 13.9.2005									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 河野 一夫 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K 9833								